

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54—50550

⑫Int. Cl.²
C 08 L 27/04
C 08 K 5/37
C 08 L 21/00 //
(C 08 L 27/04
C 08 L 21/00)

識別記号
CAF
25(1) C 121.8
25(1) B 32
25(1) A 271.311

⑬日本分類
7019—4 J
7016—4 J
6779—4 J
6779—4 J

⑭公開 昭和54年(1979)4月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムの共加硫
方法

⑯発明者 梅原景
大阪市生野区新今里3丁目10番
6号

⑰特 願 昭52—118083

⑰出願人 中村儀郎

⑱同 昭52(1977)9月30日

盛岡市高松2丁目8の51

⑲発明者 中村儀郎

三協化成株式会社

盛岡市高松2丁目8の51

大阪市北区堂島浜通1丁目63番

森邦夫

地

盛岡市上田3丁目22の18

⑳代理人 弁理士 三枝英二 外1名

同

森邦夫

盛岡市上田3丁目22の18

明細書

発明の名称 含ハロゲンポリマーとジエン系ゴム
の共加硫方法

特許請求の範囲

① 含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムからなる
混合物を

(1) 2-置換-4,6-ジチオール-α-トリアジ
ン誘導体の少なくとも1種、及び

(2) 分子内 $C - N = N -$ 基、 $- S - S -$ 基又は
 $N - S -$ 基を含む化合物の少なくとも1種
の存在下に加熱することを特徴とする含ハロゲ
ンポリマーとジエン系ゴムの共加硫方法。

発明の詳細な説明

本発明は含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムを
同一加硫系で共加硫する方法に関する。

含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムとの混合物
の共加硫は、ジエン系ゴムの耐油性、耐オゾン性、
耐熱性を改良できることから重要である。しかし、
含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムとは加硫上全
く相反する反応性を有しその反応部分が異なるた
め、これらの高分子混合物を同一加硫系でかつ同
一条件下で加硫することは困難であつた。即ち、
含ハロゲンポリマーは分子内の $C - X$ (X はハロ
ゲンを表わす) がその反応部分であり加硫剤の求
核置換反応によつて加硫されるが、ジエン系ゴム
では分子内の $C = C$ が反応部分であり加硫剤のラ
ジカル付加反応によつて加硫される。従つてこれ
らの高分子物質を同時に加硫するには同一条件下
で $C - X$ と $C = C$ 結合に同時に反応しかつ近似し
た加硫速度を有する加硫剤を用いることが必要で

ある。

上記のような2種の反応を1つの化合物により起させるためには、一方の官能部がC-Xと求核置換反応し、他方の官能部がC=Cにラジカル付加する様な二官能性の加硫剤が望ましいが、一種の化合物で斯かる目的を達するものは見出しえない。本発明者らは観察研究の結果、下記に詳述する2-置換-4,6-ジチオール-α-トリアジンの少なくとも1種及び分子内に-N=N-基・-S-S-基または-S-N-基を含む化合物の少なくとも1種を共存させることにより、含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムとの混合物を同時に加硫しうることを見出し本発明を完成するに至つた。

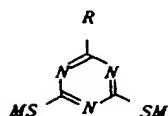
本発明に係る加硫方法を適用しうる含ハロゲンポリマーは分子内にC-X結合を含む重合体であ

り、その代表例としてポリ塩化ビニル及びその酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ステレン等との共重合体、エピクロロヒドリン重合体及びその共重合体、フッ素ゴム、塩素ゴム、塩酸ゴム、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化ブチルゴムなどが挙げられる。

またジエン系ゴムとは、ジエン構造を有する单量体を含有する重合体および共重合体からなるゴムであり、ポリブタジエンゴム、ステレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリルニトリル-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、イソブレンゴム、ブロピレン-ブタジエンゴムなどを代表例として挙げることができる。

本発明に用いる第1群の化合物、即ち2-置換-4,6-ジチオール-α-トリアジン誘導体は次

式

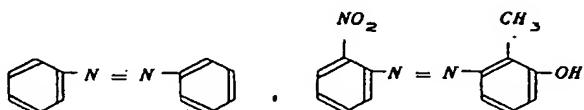


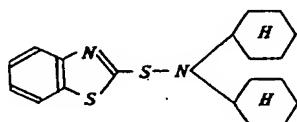
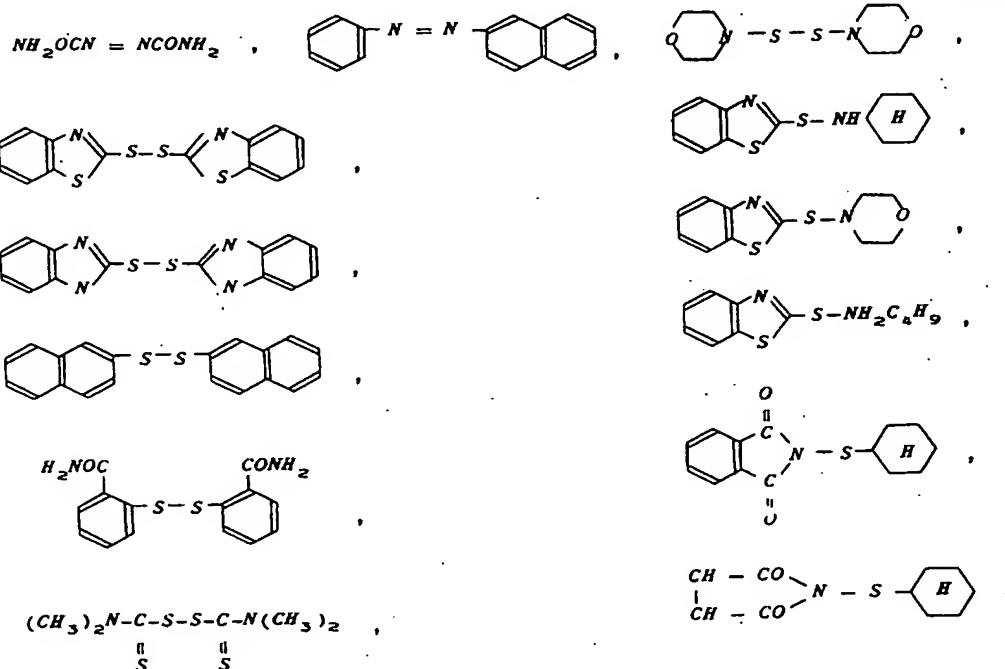
(ただし、RはOR'、SR'、NR'R''、
 $NHC_6H_4NHC_6H_5$ 、 $N(i-C_3H_7)C_6H_4NHC_6H_5$ 、
 $NHC_6H_2(i-C_4H_9)OH$ 、 $NHC_6H_2(CH_3)(i-C_4H_9)OH$ 、
 $SC_6H_2(i-C_4H_9)OH$ 、 $NHC_6H_4N(C_6H_5)_2$ 、
 $OC_6H_3(OH)COC_6H_5$ ；R'およびR''は同一又は相異つて水素原子、アルキル基（炭素数1～18）、アルケニル基（炭素数1～18）、フェニル基、フェニルアルキル基、アルキルフェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基又はモルボリノ基；Mは水素原子、Na、K、Li、 $\frac{1}{2}Ca$ 、 $\frac{1}{2}Mg$ 、 $\frac{1}{2}Ba$ 、 $\frac{1}{2}Sr$ 、 $\frac{1}{2}Zn$ 、 $\frac{1}{2}Ni$ 又は $\frac{1}{2}Cu$ を表わす）

で示される化合物である。

該トリアジンチオール誘導体の添加量は特に限定されないが、含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムとの混合物100部（重量基準；以下同様とする）に対し、通常0.1～10部、好ましくは0.5～5部の添加量で充分有効である。10部以上多量に添加しても架橋密度が増大するのみで有害ではない。

本発明に用いる第2群の化合物、即ち分子内に-N=N-、-S-S-基又は-N-S-基を有する化合物としては、





等が代表例として挙げられる。これらの化合物の少なくとも1種を通常含ハロゲンボリマーとジエン系ゴムとの混合物100部に対し0.1~5部添加する。5部より多量に添加すると含ハロゲンボリマーの中には加硫しないものもある。然しながら、CHC（エピクロロヒドリン-エチレンオキシド共重合ゴム）の様に加硫性が高い場合には5部以上添加しても有効であり、添加量を一義的に定めることはできない。

本発明において、含ハロゲンボリマーとジエン系ゴムとの混合割合は一方の含有量が少量であつ

つても両者が混合される限り特に限界されないが、通常重量比で1:9~9:1の範囲で混合される。本発明に用いる上記2-置換-4,6-ジチオール-1-トリアジン誘導体は含ハロゲンボリマーに対する架橋剤として既に使用されつつあるが、ジエン系ゴムに対しては該誘導体単独では実質上架橋反応は進行しない。従つて含ハロゲンボリマーとジエン系ゴムとの混合物に該トリアジン誘導体のみを添加した場合には、含ハロゲンボリマーのみ加硫されるが、ジエン系ゴムとの共加硫は起らぬ。一方上記第2群の化合物は一般に架橋反応が緩慢で単独の使用では実用上有効な加硫効果は得られない。

しかるに本発明に依り、上記第1群の2-置換-4,6-ジチオール-1-トリアジン誘導体及び

第2群の $-N=N-$ 基、 $-S-S-$ 基又は $-N-S-$ 基を含む化合物を共存せしめると、その何らかの相互作用によつて加硫反応は著しく促進され効率良く進行すると共に、優れた物性を有する共加硫物が得られることが見出された。

本発明に依り、含ハロゲンポリマーとジエン系ゴムからなる混合物を、上記第1群の化合物の少なくとも1種及び第2群の化合物の少なくとも1種の存在下に、一般には150~200°C、好ましくは160~180°Cで20~50分加熱することによりすぐれた物性を有する共加硫物が得られる。

なお本発明において上記第1群及び第2群の化合物と共に、一般に含ハロゲンポリマーおよびジエン系ゴムに使用される各種の添加剤を添加する

特開昭54-50550(4)
ことができる。特に MgO 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 SrO などの金属酸化物を0.2~1.0部添加することが好ましく、これらの添加によつて加硫反応が著しく促進される。また含ハロゲンポリマーに通常添加される金属石ケン、有機スズ安定剤、エボキシ系安定剤、リン酸エステル系安定剤、可塑剤、 $CaCO_3$ 、 TiO_2 、カーボンなどの充填剤；ジエン系ゴムに添加されるステアリン酸アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、加工助剤などを必要に応じ適宜配合することができる。

以下本発明を実施例によつて説明する。なお「部」は別記しない限りすべて「重量部」を意味するものとする。

実施例1~3及び比較例1~2

SBR(ニボール 1502、日本ゼオン社製)

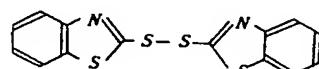
及びポリ塩化ビニル(103EP、日本ゼオン社製)を第1表に記載の配合割合で合計100部、安定剤イエロー-675C(日産イエロー社製)2部を、175°Cで10分間ロールプレンドする。これに第1表記載のDB4部及びDM2部ならびに ZnO 2部、 MgO 5部、ステアリン酸1部、アンテージア-300(老化防止剤、川口化学工業社製)2部を加え100°Cで10分間フレンドする。得られた混練物を180°Cで20分間ラレスし、共加硫物を得た。加硫物試料0.2gをシクロヘキサン20mlに投入し、50°Cで24時間保持した後不溶分を測定し、その結果を第1表に記載する。

$$\text{不溶率} = \frac{\text{処理後不溶分重量}}{\text{処理前試料重量}} \times 100 (\%)$$

第 1 表

配合組成	実 施 例			比較例	
	1	2	3	1	2
SBR	25	50	75	50	50
PVC	75	50	25	50	50
① DB	4	4	4	4	-
② DM	2	2	2	-	2
不溶率(%)	95	93	98	48	9

(註) ① DB: 2-ジブチルアミノ-4,6-ジオール-3-トリアシン
② DM: 下式の化合物



SBR 及び PVC は共にシクロヘキサノンに溶解するので、共加硫物をシクロヘキサノン中で処理した場合に、不溶率が低ければ共加硫していないことになる。第1表の結果により DB 及び DM を共存させた実施例 1～3においては不溶率が高く從つて共加硫物が得られたことは明らかである。これに対し DB のみを添加した比較例 1においては PVC のみ反応するが SBR は反応しないため不溶率は 50% 以下であり、DM のみ添加した比較例 2 では SBR、PVC 共に殆んど反応せず不溶率は著しく低く、何れの場合にも共加硫は実験上起つていないと示している。

実施例 4～11

CR (クロロブレンゴム、昭和ネオブレン社製 W-タイプ) 及び PVC (日本ゼオン社製、103

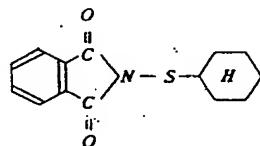
特開昭54-50550(5)
EP) を第2表記載の配合割合で計 100 部に安定剤 (東京ファインケミカル社製、RP-101) 3 部を加え、160°C で 10 分間ロールプレンドする。これに第2表記載の配合剤及び MgO 5 部、アンテージ (W-300) 2 部を加えて、60～70°C で 5 分間ロールプレンドし、得られた混練物を 170°C で 20 分間プレスして共加硫物を得た。

共加硫物試料を THF (PVC、CR ともに上に溶ける) 中で、40°C、24 時間処理後の不溶率を測定した結果を第2表に示す。何れも不溶率は高く共加硫が進んでいることが認められる。

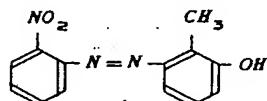
第 2 表

	実施例	4	5	6	7	8	9	10	11
配合組成	CR	50	50	75	75	50	50	50	50
	PVC	50	50	25	25	50	50	50	50
	DB	3	3	3	3	3	3	3	3
	DM					1.0	3.3		
	AZ	③	0.5	1.0	0.5	1.0			
	配合剤							1.5	3
不溶率 (%)		93.6	94.4	95.1	96.2	96.8	90.0	82.5	70.6
加硫物性	T _r (40/60)	182	190	192	292	133	95	99	90
E (%)		120	140	30	53	120	177	190	240

(註) ③ PVC : 下式の化合物



④ AZ : 下式の化合物



(以上)

手 続 補 正 書(自発)

昭和53年3月2日

特許庁長官 熊谷善二 殿

1. 事件の表示 昭和52年特許第118083号
2. 発明の名称 合成ゴムの共加硫方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 鎌岡市高松2丁目8の51

名称 中村義郎

(ほか1名)

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941番
(6521) 井理士三枝英二



5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の項

8. 補正の内容

別紙添附の通り

特開昭54-50550(6)

補 正 の 内 容

1. 明細書第10頁第11~13行「一方上記第2群の化合物は……得られない」を下記の通り訂正する。
「一方上記第2群の化合物はジエン系ゴムをイオウ加硫する際の加硫助剤として用いられるものもあるが、一般に架橋反応が緩慢で該化合物単独の使用では実用上有効な加硫効果は得られない。」
2. 明細書第11頁第3行「相互作用によつて」を「相互作用によつてイオウを全く使用することなく」と訂正する。

(以上)

手 続 補 正 書(自発)

昭和53年3月31日

特許庁長官 熊谷善二 殿

1. 事件の表示 昭和52年特許第118083号
2. 発明の名称 合成ゴムの共加硫方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 鎌岡市高松2丁目8の51

氏名 中村義郎

(ほか1名)

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941番
(6521) 井理士三枝英二

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書中発明の詳細な説明の項

8. 補正の内容

別紙添附の通り

補 正 の 内 容

1. 明細書第17頁第2表中左欄の「

CR
PVC

」を「

PVC
CR

」と訂正する。

(以上)



昭 54 9.25

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和52年特許願第118083号(特開昭
54-50550号 昭和54年4月20日
発行公開特許公報54-506号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があつたので
下記の通り掲載する。

Int.Cl ¹ :	日本分類:
C08L 27/04	250C/21.8
C08L 21/00	
C08K 5/37	
(C08L 27/04 C08L 21/00)	

手 続 補 正 書 (自発)

昭和54年6月4日

特許庁長官 熊谷善二 殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第118083号

2. 発明の名称 合成ゴムとジエン系ゴムの 共加硫方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

盛岡市高松2丁目8の51
中村儀郎
(ほか1名)



4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 0206-203-0941(1C)
(6521)弁理士三枝英二



5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書中発明の詳細な説明の

8. 補正の内容

別紙添附の通り



補 正 の 内 容

- 明細書第4頁第5行「塩素化ポリエチレン」を削除する。
- 明細書第4頁第6行「塩素化ブチルゴム」を削除する。
- 明細書第18頁第5行「(以上)」を下記のとおり訂正する。
「実施例12~23

NBR(日本ゼオン社製、ニボール1041)、
PVC(日本ゼオン社製、ゼオン121)及び
安定剤としてRPI01及びTBC(川口
化学工業社製、アンテージRC)をそれぞれ
第3表記載の配合割合で下記の如くしてブレ
ンドする。

NBRを2インチロールに巻きつけ、これ

に微粒粉末PVCと安定剤を加えて90℃で
15分間ロールブレンドする。斯くして得ら
れたブレンド物100部に、更に第3表記載
の配合剤を加えて更にロールブレンドしてブ
レンドシートとする。

このシートを170℃で30分間プレスし
て厚さ0.1mmと1mmの共加硫物シートを得る。
0.1mmのシートにつき不溶率と膨潤度の、1
mmシートにつき物性の測定を行いその結果を
第4表に示す。

第3表

物性 実施例	実施組成							
	18	19	20	21	22	23	12	13
不溶率 (%)	76.1	93.4	68.5	61.2	68.6	75.1	PVC	70
膨脹度 (%)	866	384	1160	1850	1185	1260	NBR	30
M_{100} ⑤ (kg/cm ²)	82.3	182	19	18	22	24	RP 101	3
T_s (kg/cm ²)	297	281	153	146	198	149	TBC	1
E (%)	466	214	871	792	819	647	DB	3
							DM	4
							M_0	5
							ZnO	-
							S	-

昭 54.9.25.発行

第4表

物性 実施例	実施組成							
	12	13	14	15	16	17	18	19
不溶率 (%)	90.6	83.5	70.6	96.5	79.0	70.2		
膨脹度 (%)	625	1077	1266	424	854	1147		
M_{100} ⑥ (kg/cm ²)	-	-	-	-	82.6	78.0		
T_s (kg/cm ²)	266	267	275	290	259	312		
E (%)	84	162	196	44	447	517		

(注) ⑤ M_{100} : 100%セジユラス

実施例 24 ~ 27 及び比較例 1 ~ 2

第5表に記載の配合割合で実施例 1~2~23と同様にして作成したプレンドシートを170°Cで45分間プレスして厚さ1mmの共加硫物シートを得、これらの試料の永久歪と耐油性を測定した結果を第5表に示す。

昭 54.9.25

第 5 表

試 料 配合組成	実 施 例				比較 例	
	24	25	26	27	1	2
PVC	30	30	30	30	30	30
NBR	70	70	70	70	70	70
RP 101	1	1	1	1	1	1
TBC	3	3	3	3	3	3
DB	3	3	3	3	-	3
DM	4	6	4	3	-	-
MgO	5	5	5	5	-	5
ZnO	-	-	4	-	-	-
S	-	-	-	2	-	-
永久伸び(%)	6.7	4.0	3.7	3.7	10.0	10.0
圧縮永久伸び(%)	46.4	27.8	24.0	28.0	83.2	62.5
耐 油 性	容積変化率 (%)	12.7	15.0	9.5	13.8	20.4
	重量変化率 (%)	21.4	16.3	13.9	14.1	29.5
						24.4

(以 上)

(以 上)